

Fire-resistant acrylic fibres - prepd. by cont. nonflam. treatment with acidified hydroxylamine

Patent Assignee: (MITR); MITSUBISHI RAYON CO LTD(MITR)

Patent No	Kind	Date	Application No	Kind	Date	Update	Type
JP 49054631	A	19740528	JP 197295906	A	19720925	197503	B

Alerting Abstract:

JP A

An acrylic fibre or its product contg. <85 wt. % acrylonitrile units is continuously treated with acidified hydroxylamine at 100-230 degrees in steam of air to give a product with soly. in DMF <50% and continuously oxidized by heating at <300 degrees in air to give a fire-resistant product. In an example, a 4.8 x 10 to the fifth power-denier tow of 1.5-denier 93:7 acrylonitrile-vinyl acetate polymer filaments was padded with a soln. contg. hydroxylamine sulphate (I) 150, NaOAc. 3H₂O 150, and Na alginate 5g/l at 20 degrees and pH 5.4, squeezed to 60% pickup, heated 15 min. in steam at 120 degrees, and washed. The tow with soly. in DMF 18% was passed through an oven at 150 (entrance), 280 (centre), and 200 degrees (exit) for 60 min. with 0.1g/denier tension to give a nonflammable product with tenacity 1.1g/denier and elongation 10%. compared with 0.2 and 1, resp., for a similar tow without I treatment. The latter burned with flame and smoke.

DWPI Class: A14; A94; F01;



特許局

正 C

後記号なし

昭和47年9月25日

特許庁長官 三宅 幸夫 附

- 1 発明の名称
新鋭耐炎性繊維の連続製造法
- 2 発明者
ナニヤ ラヂイ ハウ オル
名古屋市千種区希望ヶ丘10-13
小 野 道 風 他2名
- 3 特許出願人
東京都中央区京橋2丁目8番地
(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 清水 善三郎
- 4 代理人
東京都港区芝西久保町15番地
泥ノ門通成ビル
(6653) 弁理士 田 村 武 郎 他1名
- 5 添付書類の目録
(1) 明 細 書 1通
(2) 図 面 1通
(3) 願 書 創 本 1通
(4) 委 任 状 1通

47 095906

明 細 書

- 1 発明の名称
新規耐炎性繊維の連続製造法
- 2 特許請求の範囲
少なくとも85重量部以上のアクリロニトリルからなる繊維又は該繊維製品をヒドロキシルアミンと反応せしめた後熱処理を行うに際し、pHの酸性領域中で100°~250℃の温度条件範囲で連続操作下に処理して反応物のジメチルホルムアミドに対する溶解度を50%以下にする前工程と反応物を300℃以下の酸性性雰囲気中で連続操作下に連続熱処理する焼成工程とからなる事を特徴とする新規耐炎性繊維製品の連続製造方法。
- 3 発明の詳細な説明
本発明はアタリル系繊維から耐炎性繊維を連続的に得る方法に関する。
アタリル系繊維から耐炎性繊維を得る方法としては、例えばToei, J. 50 882 (1960), 特公(1)

① 日本国特許庁

公開特許公報

- ① 特開昭 49-54631
④ 公開日 昭49.(1974) 5. 28
② 特願昭 47-95906
② 出願日 昭47.(1972) 9. 25
審査請求 (全16頁)

庁内整理番号 ② 日本分類

9211 47

42 E0

昭39-14052, 特公昭41-15254, 特公昭47-10251等に記載されているようにホリアクリロニトリル、又はアクリロニトリル含有率の高い共重合体から得られた繊維、又は加熱によりロニ基間の酸化反応を促進させる効果として第三成分を加えた特殊な繊維を熱処理する方法が代表的に知られるが、その他として熱処理前に例えばリン酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム等の塩基系品を付着処理して耐炎化促進を目的とした方法等がある。

しかしこれらの諸方法はいずれも工業的には不十分で実用性の低いものと認められる。

その主な理由として、特殊な共重合体の繊維を必要とすること、又薬品付着処理による耐炎化促進効果を目的としたものは工業的には品質面と生産性のバランスがくずれ品質的にすぐれたものを安定して安く大量に供給する領域に達してなかった。

一方、本発明者等はアタリル系繊維の耐炎化を図るために先にヒドロキシルアミンをアタリ

(2)

ル系繊維の耐炎化を図るために先にヒドロキシ
ルアミンをアクリル系繊維に化学的に反応せし
めて変性繊維を作つた後、これを熱処理するこ
とによりすぐれた耐炎性と機械的性能を有する
ことを見い出して発明し、特願附46-83511
として特許出願を完了している。

本発明者等は、特に薬品処理方式でしかも連
続して安定に実施しうる方法について鋭意検討
し、且つ本発明者等による前記発明を繊維変性
について前記における化学処理工程を一層簡便
化して連続操作が容易に行なえる如く改良し、
次の熱処理工程の連続化に結びつける事につ
いて鋭意研究の結果本発明を完成した。

即ち、本発明の要旨とするところは、少くと
も85重量%以上のアクリロニトリルからなる
繊維又は紡績製品をヒドロキシルアミンと反
応せしめた後、熱処理を行うに際し、pHの酸
性領域中で100~250℃の温度条件範囲で
連続操作下に処理して反応物のジメチルホル
ムアミドに対する溶解度を50%以下に前工程と

(5)

く47~30になる様に調整しておくか又は酸
性雰囲気による様に蒸気又は乾熱処理を行えば
よいが予め酸性領域の水溶液に浸漬して行う方
法の方が反応時のpHは安定している。

又後者の熱媒体の選択の理由はアクリロニ
トリル系繊維とヒドロキシルアミンの反応効率が
上記酸性領域系の反応では一定量のヒドロキシ
ルアミンを使用した場合処理浴比の低下と共に
その改善効率が上昇し、又更にはその際の熱媒
体として熱水溶液よりも、蒸気、乾熱処理の方
が反応の平衡に達する迄の時間がはるかに短縮
でき具体的には20分以下である。

従来、アクリル系繊維とヒドロキシルアミ
ンの反応はアクリロニトリルのニトリル基とヒ
ドロキシルアミンが反応し、アミドオキシム、
又はイミドオキシム化が起るとされており、
これらの反応は主にアルカリ性側で行なわれて
いた。

本発明者等は本発明及び先に完成した特願附
46-83511に供し得る変性化繊維を簡単

(5)

特願附49-54631-2

反応物を500℃以下の酸化性雰囲気中で連続
操作下に焼成熱処理する焼成工程とからなる事
を特徴とする新規耐炎性繊維又は耐炎性紡績製
品の連続製造方法に関する。

本発明においてはアクリル系繊維を変性化す
る工程と変性された繊維を熱処理する工程とに
分けられるが前者の変性化工程の簡略化に特徴
がある。

即ち変性化工程に於けるアクリル系繊維とヒ
ドロキシルアミンとの反応を促進するジメチル
ホルムアミド(D.M.F.)に対する溶解度が
50%以下好ましくは50%以下になる様に変
性化反応をpHの酸性領域で100~250℃
の温度を有する蒸気又は乾熱処理を行えば連続
的に且つ短時間の内に目的とする変性化繊維が
得られる。

この場合反応系を酸性領域に保つことと蒸気
又は乾熱処理することの二つが簡略化の主因子
であるが前者の目的のためには浸漬するヒドロ
キシルアミンの水溶液を予めpH7以下好まし

(4)

に保つ方法として前述の如く酸性領域で連続的
に処理することにより得られることを見い出し
たのであるがその理由としてアルカリ性で行う
とヒドロキシルアミンが遊離して次のような不
都合が発生したためであるものと考える。

- (1) 遊離のヒドロキシルアミンとアクリロニ
トリル系繊維の反応が非常に急激で且つ不均一
に反応する。(変性斑の発生)
- (2) 水溶液が不安定で温度の上昇と共に分解す
る。
- (3) 人体に有毒で取り扱い難い。
- (4) アクリロニトリル系繊維との反応で副反応
が起り(主に加水分解)、且つすぐれた耐炎
化効果と機械的性能が得られない。

然し前述した様に酸性領域ではこれらの点で
はるかにすぐれており、操作上連続化が容易で
ある。

本発明におけるpH7以下のヒドロキシルア
ミン水溶液を得るには通常市販されているヒド
ロキシルアミン無機塩酸塩をそのまま用いるか、

(6)

又は、同上無機強酸塩の酸に対して等モル以下の弱塩基性塩を加えることによつて可能であり、この場合遊離される弱酸はヒドロキシルアミンの弱酸塩になつてゐる。

通常市販されているヒドロキシルアミンの無機強酸塩とは塩酸塩、硫酸塩が最も一般的である。

弱塩基性とはカチオン成分として①Na, K など周期律表第1族のアルカリ金属、②Ca, Mg, Zn, Baなど周期律表第2族の金属及び③アンモニウムであり、アニオン成分としては常温に於ける溶解度が0.1 mol/l以上の弱酸である。

従つて上記性能を満足する弱塩基性塩の工業的生産に実際に使用される代表例を示すと次の物が挙げられ一般に脱質能力を有する塩がよい。

第二リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ニトリルトリ酢酸ナトリウム、ホウ砂等である。

次に本発明に必要なジメチルホルムアミド溶

(7)

性を有する酸、例えば塩酸、酢酸等の酸からなるとヒドロキシルアミン塩を用いる方が反応性が高い。

連続処理を目的とした本発明に於いて更に重要な点は熱媒体として飽和蒸気、過熱蒸気又は乾熱によつてヒドロキシルアミン変性化温度を100~250℃で実施することである。

一般に熱媒体の温度が高くなれば変性化は速かに行なわれる傾向にあり、高温度その効果は有利となるが255℃以上の高温度になると、改質反応が局部的に起り且つ副反応を伴ない、又ヒドロキシルアミンの分解も生じて必要な改質が行なわれない、そして以後熱処理工程で得られる耐酸性繊維の品質は耐酸性ばかりでなく強度などの物性面でも極めて劣るものしか得られない。

一方熱媒体の温度が95℃以下のようにあまり低値になると、改質効率が非常に低下するので、反応に長時間を要し、本発明の目的とする連続処理法に対して極めて不利となる。

(9)

特開 昭49- 5463 (3)

解度50%以下の変性アクリル系繊維を連続的に付る具体的方法を説明する。

元来したpH 7以下のヒドロキシルアミンを含む溶液に浸漬し、例えばマンダラで乾り率40~100%に乾りステーミング又は乾熱処理するのであるが均一な改質効果を得るために均一に付着させ且つ付着の安定性を図る必要がある。そのためにこの処理液に安定でしかも反応に対して悪影響を与えない増粘剤を少量加えることが好ましく、その増粘剤としては例えばアルギン酸ソーダ、カルホキシルメチルセルロース等のアニオン系の糊剤等が有効である。

又蒸気又は乾熱処理する前の予備乾燥は特に必要ないが乾熱処理又は過熱蒸気処理の場合は乾り率が20~30%前後になる程度に予備乾燥をした方が変性化反応が均一に且つ短時間に付られやすいが必ずしも本発明の工程として不可欠工程ではない。

ステーミング法の場合は処理液は低pHよりpH 4.5~4.5位が好適であり乾熱法の場合は昇革

(8)

従つて熱媒体としては飽和蒸気を用いる場合は100℃以上好しくは105~110℃、過熱蒸気の場合は100℃以上好しくは110~250℃、乾熱の場合130℃以上好しくは150~250℃の範囲が好適であり、工程の組み方によつては熱媒体と組み合わせて2回以上の処理を行つて変性化の時間短縮化を図ることが出来る。

又乾熱処理の場合はTex. R. T. 50 882-(1960)に記載されている様に熱処理媒体としてヒドロキシルアミンを少量使つて熱処理する例があるが本発明の主旨と異なるのは云う迄もない。

第1図はヒドロキシルアミン硫酸塩に酢酸ソーダを加えpH 5.8の処理液を第1表の条件で処理した場合の反応時間と改質度(ジメチルホルムアミド溶解度)関係曲線であるがジメチルホルムアミド溶解度50%以下にするには5分、同じく50%以下にするには10分前後の反応時間で充分であることを示している。第1図は乾燥に溶解度(%)と時間(分)を示した

(10)

ものである。

第 1 表

	ヒドロキシルアミン付着量*	温度
スチーミング法	10% 0w/f	120℃
乾燥法	18% "	180℃

* ヒドロキシルアミン硫酸塩換算値
を示す。

本発明で規定するアクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度測定は試料約1gを秤量しこれをW₁とし100mlのジメチルホルムアミドに90℃で20分間浸漬しガラスフィルターで濾別して水洗、乾燥後残査を秤量してこれをW₂とした場合に次の式で求められるものである。

$$\text{溶解度 (\%)} = W_2 - W_1 / W_1 \times 100$$

本発明は連続的に耐炭化する熱処理工程の直前に前述のような活性アクリル系繊維を得るのであつてこの2つの工程は互いに有機的に連続

(11)

た例では第2図の如くジメチルホルムアミド溶解度が低くなる短時間で可能となり実際に生じる場合ジメチルホルムアミド溶解度50%以下が必要であることを示している。

第2図は溶解度(%)、乾燥時間(分)を示している。

耐炭性に対する熱処理温度と処理時間の関係は温度が高いと短時間で可能となる。即ち逆比例関係にあることは従来から知られているところであるが、この点は本発明の場合も全く同じであり、従つて熱処理条件は耐炭性の面だけでなく機械的性能などとの品質上のバランスを総合的に考慮して決定する。

一般には炭化雰囲気中で300℃以下たえ又は空気中の場合は260～300℃で約60分以下では可能である。

本発明における耐炭性の判定法は自治省(消防庁)の法製試験法「45度マイクロバーナー法」に準拠し、その時の耐炭性を下記の如く4段階にランク付けしたもので耐炭性A、Bはす

(13)

特開 昭49- 54631(4)

化されている。例えば改質工程後の水洗及び予備乾燥工程を必要により導入し改質工程と熱処理工程の連続性を調整することが可能である。

次に本発明の耐炭化熱処理工程について説明する。

本発明の熱処理条件は300℃以下の空気中で一定の張力をかけながら前述の如く改質された活性アクリル系繊維を連続的に移動させながら処理するものである。

熱処理条件を支配するものは繊維についてはヒドロキシルアミンによる改質度、即ち、ジメチルホルムアミド溶解度と構成繊維の密度であり、それによつて処理温度と時間が決定されるが同時に機械的性能に対して重要な点は熱処理工程中の該繊維に与える張力や収束度の影響が大きい。

前述する耐炭性B以上を得るために一定処理温度280℃に於けるヒドロキシルアミン改質(ジメチルホルムアミド溶解度)と処理時間の関係を単繊維線径1.5デニールのトウを使用し

(12)

ぐれた耐炭性を意味している。

耐炭性-A・・・炭、煙全くなし(耐炭性優秀)

B・・・炭は全くなし、若干煙が出る(耐炭性良好)

C・・・最初だけ炭がわずかにあるが、すぐ消滅する(耐炭性やや不良)

D・・・炭、煙共に認められる(耐炭性不良)

耐炭性に対して重要な因子は活性アクリル系繊維の線径であり一定の処理温度では線径が大きい種処理時間は長くなる。

次に機械的性能面に特に大きな影響を与える熱処理工程中の張力はフィラメントヤーン、トウなどは一軸方向だけで良いが厳密、編成物など有用の場合は、巾方向の張力規制も必要であり、原長保持ないしは5%以下の伸長させるに要する張力を必要とする。熱処理時の繊維の収束度はあまり極端に高いと熱の伝わり方及び織

(14)

維自身の熱縮率が不均一になり品質の安定化に悪影響を与えるので 0.45 g/m^2 以下が好ましい。

次に本発明で重要な点は耐熱化熱処理工程へ送る速度は成装工程中の速度と同じにする必要があるが少くとも成装工程中の速度より遅くしなければならぬ。

このようにしてヒドロキシルアミン処理を本発明の方法に従ってつくられた耐熱性繊維の品質をトウの例で述べると強度 $1.0 \sim 1.5\text{ g/d}$ 伸度 $5 \sim 15\%$ 、乾縮率 $0.2 \sim 0.5\text{ g/d}$ を有する衣料用繊維としての性能をもちこれは紡織以後の製品加工に何ら支障を与えず又得られた二次製品の機械的性能面は実用上懸念すべき点は全くない。

本発明は通常のアクリル繊維から耐熱性繊維を連続的に得ることを目的としているため当然のこと乍ら繊維の形態はフィラメント、トウ紡糸系の他に紡物織物、不織布でも長尺品であれば可能である。そして織織物の場合は熱処理後

(15)

較 り 率

60%

スチーミング条件

120℃×15分(過熱蒸気使用)

洗淨浴条件 非イオン活性剤1g/l
温度 90℃

上記条件で成装された酸性アクリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度を本文に述べた方法により別途測定したところA条件は18%でありB条件は13%であつた。

成装前の繊維は100%溶解した。

次に入口の温度が150℃、中央部分が280℃、出口が200℃にコントロールされた熱処理室中を60分間 0.1 g/d の張力をかけながら、連続的に処理した。

得られた繊維の性能は第2表に示す如くヒドロキシルアミン処理したものは未処理品に比べて耐熱性及び機械的性能がいすれもすぐれている。

又ヒドロキシルアミン処理液のpHが異なるA、

(17)

特開 昭49-54637(5)

直に巾方向の張力制御装置が必要であるけれども得られた耐熱性製品は極めてすぐれた品台など初性をもつたものが得られる。

以下本発明を実施例によつて説明する。

実施例1

アクリロニトリルを9.5重量部、酢酸ビニル7重量部を含む三聚レイヨン社製のフクリル系繊維「ホンネル17」(左條細線)ブライト、15デニール、48万トータルデニールのトウを下記の処理液にてハンテイングし高圧J型スチーマー中を通過させながら連続的にヒドロキシルアミン処理及び洗淨処理を行い、引続き耐熱化熱処理工程に移した。

処 理 条 件	A 条件	B 条件
ヒドロキシルアミン、濃度	150g/l	150g/l
BF酸ナトリウム、水塩	"	300 "
増粘剤(アルギン酸ソーダ)	5g/l	5 "
pH	5.4	8.1
温度	20℃	20℃

(16)

B条件を比較すると酸性側であるA条件がアルカリ性側のB条件より耐熱性はかりでなく機械的性能もはるかにすぐれたものが得られた。

第 一 表

試 料	耐熱性	強度(g/d)	伸度(%)	乾縮率(g/d)
ヒドロキシルアミン処理品	A	1.71	1.1	10
" B処理品	B-O	1.75	0.7	4
" 未処理品	D	1.80	0.2	1

実施例2

アクリロニトリル9.7重量部、アクリル酸メチル3重量部からなる120d/60fのアクリル系フィラメントを下記処理液に浸漬し、同処理液を繊維に対して50%付着させた後105℃の飽和蒸気で15分処理した。

そして引続き実施例-1と同じ方式で耐熱化熱処理を行った。

(18)

処理浴条件

ヒドロキシルアミン塩酸塩	200g/l
第二リン酸アンモニウム	150 #
pH	6.2
温度	30℃

上記条件で改質された炭性アクリルフィラメントのジメチルホルムアミド溶解度は20多であり、改質前の同繊維のジメチルホルムアミド溶解度は100多であった。

耐炭化熱処理後の繊維性能は表に示す如くヒドロキシルアミン処理品は耐炭性及び機械的性能のすぐれたフィラメントであるのに対し、未処理同フィラメントを同一条件で熱処理したものは耐炭性がかりでなく機械的性能も劣るのであった。

第 3 表

サ ン プ ル	耐炭性	強度 (g/d)	伸 度 (%)	糸 径 (mm)
ヒドロキシルアミン処理品	A	2.2	1.1	7
未処理品	D	2.4	0.2	0.5

(19)

中央加減量	290℃
出口部	250℃
オーバーフィード率	10%
処理時間	40分

熱処理後の得られた性能は第4表に示す如くヒドロキシルアミン塩酸塩を付着していないものは耐炭性及び機械的性能が極めて劣つてゐるのに対し同薬剤処理品のそれは実用性の高い耐炭性繊維が得られた。

尚熱処理機に入つた繊維を30分後に出したものはヒドロキシルアミン塩酸塩付着品は完全に乾燥し黄褐色を呈しており、そのジメチルホルムアミド溶解度は48多であった。一方同薬剤を付着していないものは同様に着色していたがそのDMF溶解度は100多であった。

第 4 表

	耐炭性	引張強度 (g/d)	伸 度 (%)	糸 径 (mm)
ヒドロキシルアミン塩酸塩処理	B	2.3	2.4	11.0
同上未処理品	C-D	1.5	1.6	1.0

(21)

実施例 3

アクリロニトリル100多のアクリル繊維2dを用いて48番メートル番手単糸の紡績糸を紡出し巾90mmの繊維物をつくつた。

この繊維物を下記処理浴に浸漬し、絞液後赤外線ヒーター部をノンタッチで通過させて予備乾燥後テンター式熱処理機を用いて連続的な乾熱処理によるヒドロキシルアミンとの反応及び耐炭化熱処理を実施した。

処理浴条件

ヒドロキシルアミン塩酸塩	100g/l
浸透剤 (スチオン活性剤)	2g/l
pH	3.6
温度	20℃ (常温)

絞 り 率

60%

予備乾燥後の含水率

20%

乾熱処理条件

入口温度 200℃

(22)

実施例 4

アクリロニトリルを85重量%, アタリル酸メチルを15重量%含む1.5dのアクリル系繊維からなる40番メートル番手単糸を用いて巾90mmで両面組織の織物を編成した上記織物のAは下記処理浴に浸漬し絞液後スチーミング処理、水洗、耐炭化熱処理を連続的に行ない他方の織地Bについては直接耐炭化熱処理を同様に実施した。

処理浴条件

ヒドロキシルアミン塩酸塩	150g/l
トリポリリン酸ナトリウム	150 #
増粘剤 (アルギン酸ソーダ)	5 #
pH	5.6 #
温度	20℃

絞 り 率

60%

スチーミング条件 100℃×20分

洗滌浴条件 (非イオン活性剤 1g/l 70℃)

実施例-3と同じ熱処理装置を用いてオーバーフィード率15%処理時間を20分に他は実施

(2)

例3の条件で熱処理したところ第5表に示す如くA処理品は耐炎及び機械的性能のすぐれたものであるのに対してB処理品は耐炎性及び機械的性能の共に劣るものしか得られなかつた。

尚熱処理前の各織地のレム溶解度測定結果は第5表の通りである。

第5表

織地	ジメチホルムアミド溶解度(%)	耐炎性	引張強度(%)		伸度(%)	
			経	緯	経	緯
A	32	A~B	4.0	2.5	3.5	6.5
B	100	D	0.5	0.2	1	5

実施例5

実施例1と同様の組成からなるアクリル系繊維で通常の不織布上程を経て目付250g/m²の不織布を作成した。

この不織布に用いられた原料繊維は以下に示す原料AとBとを60%と40%混紡したものである。

(23)

間隔を隔てて連続処理したところ耐炎性Aで風合の良好な実用性の高い不織布が得られた。

比較として炭化処理した不織布を炭化した物は耐炎性はDであり製品性能は極めて粗悪で且つものゝであり実用性を全くなかつた。

	耐炎性	伸度(%)	
		経	緯
本実施例不織布	A	8.5	8.8
比較例不織布	D	17.6	16.5

4. 図面の簡単な説明

第1図はアクリル系繊維をヒドロキシルアミン処理に於ける収縮効果(ジメチホルムアミド溶解度)を示した曲線であり、第2図はヒドロキシルアミン処理したA系繊維を耐炎化熱処理時に於ける処理時間と収縮度(ジメチホルムアミド溶解度)と関係を示す曲線である。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 井上 田村 武 敏

・ ・ ・ 本 村 芳 男

(25)

	原料A	原料B
標準繊維ニール	1.2	1.2
同長カット長	7.6%	7.6%
スチーム収縮率	0%	2.5%

この不織布を100%の濃度でスチーム収縮させた後下記に連続的にパツディング処理し140℃の温度で過熱蒸気中に10分間浸漬させた後、ソーピング処理を行った。

パツディング液

ヒドロキシルアミン硫酸塩	120g/l
トリホリン酸ソーダ	100 "
アルギン酸ソーダ	5 "

PH	5.6
塩基	常温

収縮率 6.5%

処理条件 { 非イオン活性剤 1g/l
70℃

上記のヒドロキシルアミンで炭化処理された不織布をテンタースの熱処理機で280℃で30分

(24)

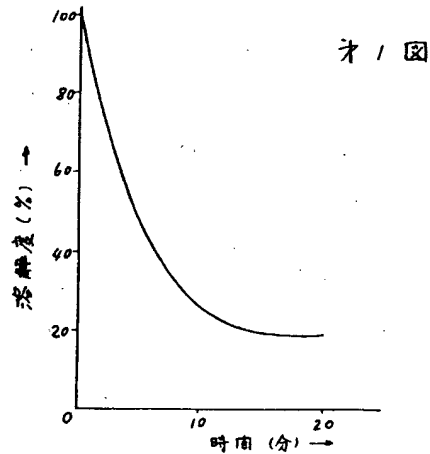


図1

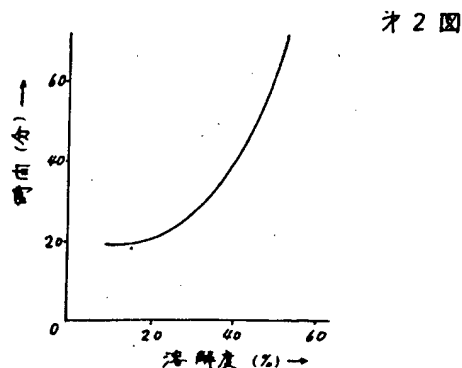


図2

4. 前記以外の発明者、及び代理人

(1) 発明者
ナゴヤ エン マチホテコウ
名古屋 西區又吉町 2 の 1
ナゴヤ エン マチホテコウ
名古屋 市 東區大寺町 6 0 0
赤坂 昌 紀

(2) 代理人

東京都港区芝西久保明町 1 5 番地
虎ノ門電気ビル
(7 1 8 4) 井理士 本 村 芳 男

手 校 補 正 申

昭和 4 8 年 9 月 2 5 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 4 7 年特許願第 5 5 9 0 6 号

2. 発明の名称

新規耐炎性繊維の連続製造法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地

(5 0 5) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 清水 喜三郎

4. 代理人

東京都港区芝西久保明町 1 5 番地

虎ノ門電気ビル

(6 5 5 3) 井理士 田 村 武 敏

他 1 名

5. 補正命令の日付 自給補正

(1)

訂 正 答 弁 願

昭和 4 7 年 9 月 2 5 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称

新規耐炎性繊維の連続製造法

2. 発明者

名古屋 市 千種区希田ヶ丘 1 の 1 3

小 野 進 風 他 2 名

3. 特許出願人

東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地

(6 0 5) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 清水 喜三郎

4. 代理人

東京都港区芝西久保明町 1 5 番地

虎ノ門電気ビル

(6 6 5 3) 井理士 田 村 武 敏 他 1 名

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 通

(2) 図 面 1 通

(3) 図 表 本 1 通

(4) 委 任 状 1 通

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

別紙全文訂正明細書添付の上補正致します。

(2)

明 細 書

6. 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発 明 者
 ナゴヤ 市 西 区 又 横 町 2 の 1
 ナゴヤ 市 東 区 大 幸 町 6 0 0
 亦 亦 亦 亦

(2) 代 理 人
 東京都港区芝浦人保町15番地
 先ノ門電気ビル
 (7184) 弁護士 木村 芳 明

1. 発明の名称

新規耐炎性繊維の連続製造法

2. 特許請求の範囲

少なくとも85重量%以上のアクリロニトリルからなる繊維又は該繊維製品をヒドロキシルアミンと酸性状態で、しかも100℃〜250℃の加熱又は乾熱雰囲気中で連続操作下に反応させてアクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度を50%以下にする前工程と該前工程で変性されたアクリル系繊維をさらに300℃以下の酸化雰囲気中で連続操作下に焼成する工程とからなる事を特徴とする新規耐炎性繊維又は耐炎性繊維製品の連続製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアクリル系繊維から耐炎性繊維又は該繊維製品を連続的に得る方法に関する。

アクリル系繊維から耐炎性繊維を得る方法として、例えばT.O.E.R.J. 3,0882(1960), 特公

(1)

昭39-14032, 特公昭41-15254, 特公昭47-10251等に記載されているようにポリアクリロニトリルやアクリロニトリル含有率の高い共重合体から得られた繊維、又は加熱によりニトリル基間の環化反応を促進させる効果を有する第三成分を加えた重合体からの繊維を熱処理する方法が代表的に知られているが、その他として熱処理前に例えばリン酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム等の薬品を繊維に付着させて耐炎性を促進させようとする方法がある。

しかしこれらの方法はいずれも工業的には不十分で実用性の低いものと認められる。

その主な理由は、特殊な共重合体からの繊維を必要とし、又薬品を付着させる場合には工業的には品質面の生産性のバランスがくずれ、品質的にすぐれたものを安定して安く大量に供給することができないことである。

本発明者等は先にヒドロキシルアミンをアクリル系繊維に化学的に反応せしめて変性繊維を

(2)

作った後、これを焼成処理することによりすぐれた耐炎性と機械的性能を有する繊維が得られることを見出し、特公昭46-83511として出願している。

本発明者等はヒドロキシルアミンで繊維を処理する上記方法についてさらに検討を続けた結果、ヒドロキシルアミンによる繊維変性工程を一層簡便にして連続操作が容易に行なえる如く改良し、これを次の焼成工程と連続化させる事に成功した。

即ち、本発明は、少なくとも85重量%以上のアクリロニトリルからなる繊維又は該繊維製品をヒドロキシルアミン酸性状態で、しかも100℃〜250℃の加熱又は乾熱雰囲気中で連続操作下に反応させてアクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度を50%以下にする前工程と該前工程で変性されたアクリル系繊維をさらに300℃以下の酸化雰囲気中で連続操作下に焼成する工程とからなる事を特徴とする新規耐炎性繊維又は耐炎性繊維製品の連続製

(5)

造方法に調する。

本発明はアクリル系繊維を変性する前工程と変性された繊維を脱成処理する工程とに分けられるが前者の変性工程の簡略化に寄与がある。

即ちアクリル系繊維とヒドロキシルアミンとの反応を促進するジメチルホルムアミド(D.M.F.)に対する溶解度が50%以下好ましくは30%以下になる様に、酸性状態で、しかも100°~250℃の蒸熱又は乾熱雰囲気で行えば連続的に且つ短時間の内に目的とする変性化繊維が得られる。

この場合反応系を酸性領域に保つことと蒸熱又は乾熱処理することの二つが簡略化の主因子である。前者の目的のためにアクリル系繊維を浸漬するヒドロキシルアミンの水溶液を予めpH 7以下好ましくは4.7~3.0になる様に調節しておいても良いし、又100°~250℃に加熱した際に酸性状態になるような水溶液を用いても良いが、予め酸性領域の水溶液に浸漬する方が反応時のpHが安定している。

(4)

(1) 繊維のヒドロキシルアミンとアクリロニトリル系繊維は非常に急激に且つ不均一に反応するため変性斑が発生する。

(2) ヒドロキシルアミン水溶液が不安定で温度の上昇と共に分解が激しくなる。

(3) 人体に有毒で取り扱い難い。

(4) アクリロニトリル系繊維との反応で副反応(主に加水分解)が起り、又すぐれた耐炎化性と機械的性能を有する繊維が得られない。等の不都合が発生するが、前述した様に酸性領域で反応させた場合にはこれらの欠点が解消され、操作の連続化も容易になるためと思われる。

本発明におけるpH 7以下のヒドロキシルアミン水溶液を得るには通常市販されているヒドロキシルアミン無機強酸塩をそのまま用いても良いし、又、該無機強酸塩の酸に対して等モル以下の弱塩基性塩を加えて調整しても良く、この場合遊離される弱酸はヒドロキシルアミンの弱酸塩になつている。

(4)

特開49--5463A10

又後者の熱媒体の選択の趣向は、アクリロニトリル系繊維と一定量のヒドロキシルアミンを酸性領域で反応させる場合には処理浴比の低下と共に反応効率が上昇し、加熱媒体としては熱水溶液よりも、蒸熱、乾熱の方が反応の平衡に達する迄の時間が短くなるに短縮できる(具体的には1分以下になる)からである。

従来、アクリル系繊維とヒドロキシルアミンとの反応はアクリロニトリルのニトリル基とヒドロキシルアミンが反応し、アミドオキシム、又はイミドオキシム化が起るとされており、これらの反応は主にアルカリ性側で行なわれていた。

本発明者等は変性化繊維を簡単に得る方法として前述の如くアクリル系繊維をヒドロキシルアミンと酸性領域で連続的に反応させることを見出したのであるが、その理由は次のように考えられる。即ちアルカリ性の領域で上記反応を行なうとヒドロキシルアミンが遊離して次のような不都合、つまり

(5)

通常市販されているヒドロキシルアミンの無機強酸塩としては塩酸塩、硫酸塩が最も一般的である。

弱塩基性塩はカチオン成分が①Na、Kなど周期律表第1族のアルカリ金属、②Ca、Mg、Zn、Baなど周期律表第2族の金属又は③アンモニウムであり、アニオン成分が常塩に於ける溶解度が0.1mol/L以上の弱酸の塩である。

これらの弱塩基性塩の代表例としては、第二リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、トリホリリン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ニトリルトリ酢酸ナトリウム、ホウ砂等があり、これらの中でも緩衝能力を有するものが好ましい。

次にジメチルホルムアミドに対する溶解度が50%以下の変性アクリル系繊維を連続的に得る方法をさらに具体的に説明する。

先述したpH 7以下のヒドロキシルアミンを含む溶液にアクリル系繊維を浸漬し、例えばマシナリで送り速40~100mに送り、蒸熱(

(7)

スチーミング)又は乾燥処理するのであるが、均一な改質効果を得るためにはヒドロキシルアミンを酸値に均一に付着させ且つ付着の安定性を図る必要がある。そのためにはこの処理液に安定でしかも反応に対して悪影響を与えない増粘剤を少量加えることが好ましく、増粘剤としては例えばアルギン酸ソーダ、カルボキシルメチルセルロース等のアニオン系の糊剤が有効である。

加熱又は乾燥処理する前の予備乾燥は不可欠の工程ではないが乾燥加熱空気又は通熱蒸気中で処理して水分含有率が20~30%前後になる程度に予備乾燥をした方が変性化反応が均一に且つ短時間で得られやすい。

乾燥処理をする場合にはヒドロキシルアミン処理液のpHは4.5~6.5位が好適であり、乾燥処理の場合には昇華性を有する酸、例えば塩酸、酢酸等ヒドロキシルアミン塩を用いる方が反応性が高い。

連続処理を目的とした本発明に於いて更に重

(8)

しくは150~250℃の範囲が好適であり、工程の組み合わせによつては異なるが乾燥体を組み合せ2回以上の乾燥処理を行つて変性時間の短縮を図ることが出来る。

なお、乾燥処理の場合Tox, R. J. 39 882 (1960)に記載されている熱乾燥法としてヒドロキシルアミンを少量使用例があるが本発明の主旨と異なるのは云う處もない。

第1図はヒドロキシルアミン酸値に酢酸ソーダを加えたpH 5.8の処理液を第1表の条件で処理した場合の反応時間と変性されたアクリル系樹脂のジメチルホルムアミド溶解度との関係を示すものであり、ジメチルホルムアミド溶解度を50%以下にするには5分、同じく50%以下にするには10分前後の反応時間で充分であることを示している。

(10)

製な点は熱媒体として蒸熱(飽和蒸気、過熱蒸気)又は乾燥(乾燥加熱空気)によつてヒドロキシルアミンによるアクリル系樹脂の変性温度を100~250℃で実施することである。

一般に熱媒体の温度が高くなれば変性は速かに行なわれる傾向にあるが、255℃以上の高温になると、改質反応(変性)が局部的に起り且つ副反応を伴ない、又ヒドロキシルアミンの分解も生じるので変性が不充分になる。その上、以後の脱色工程で得られる耐炎性樹脂は耐炎性ばかりでなく強度などの物性面でも極めて劣る。

一方熱媒体の温度が95℃以下のようにあまり低くなると、変性効率が非常に低下するので、反応に長時間を要し、本発明の目的とする連続処理法に対して極めて不利となる。

従つて熱媒体としては飽和蒸気を用いる場合は100℃以上好しくは105~110℃、過熱蒸気の場合は100℃以上好しくは110~250℃、乾燥加熱空気の場合は150℃以上好

(9)

第 1 表

	ヒドロキシルアミン付着量 *	温 度
蒸 熱 法	10% 0.5f	120℃
乾 熱 法	10% f	180℃

* ヒドロキシルアミン酸値換算値を示す。

本発明で規定するアクリル系樹脂のジメチルホルムアミドに対する溶解度は試料約1gを精秤してこれをW₁とし、100ccのジメチルホルムアミドに90℃で20分間浸漬し、ガラスフィルターで濾別して水洗、乾燥後、残査を精秤してこれをW₂とした場合に次式で求められるものである。

$$\text{溶解度 (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

本発明においてはアクリル系樹脂を部分的に耐炎化する工程、つまり焼成工程の前処理アクリル系樹脂を変性し、変性と焼成の2つの工程

(11)

は互いに有機的に連続化されている。例えば、張
延と焼成工程の間に水洗及び予備乾燥の工程を
導入することによつて両工程の速度差を調整す
ることが可能である。

次に焼成工程について説明する。

本発明の焼成は300℃以下の空气中で一定
の張力をかけながら前述の如く張延されたアクリ
ル系繊維を連続的に移動させながら処理する
ものである。

焼成条件を支配するものとしては例えばヒド
ロキシアルミニウムによる張性度、即ち又はアクリ
ル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解
度や溶解速度の張力があり、それによつて焼
成温度と時間から決定されるか焼成繊維に与え
る張力や繊維の収束度（トウの密度）も得られ
る耐炎性繊維の機械的性能に影響を及ぼすので
重要である。

第2図は単繊維断面1.5デニールのトウを使
用し、後述する耐炎性以上の繊維を得るた
めに280℃で焼成した場合の焼成時間と張性ア

(12)

耐炎性-A・・・炭、ほとんどなし（耐炎性
良好）

＃・・・炭は全くなし、若干炭が
出る（耐炎性良好）

△・・・最初だけ炭がわずかにあ
るが、すぐ消滅する（耐
炎性やや不良）

□・・・炭、炭共に認められる（
耐炎性不良）

耐炎性に対して重要な因子は原料アクリル系繊維
の単繊維断面であり、一定の焼成温度では断面
が大きいほど焼成時間は長くなる。

次に機械的性能に特に大きな影響を与える焼
成工程中の張力について説明すると、ファイラ
メントヤーン、トウなどは繊維の長さ方向だけに
張力をかければ良いが、織物、編成物などの布
帛の場合は、巾方向の張力規制も必要であるが、
何れにしても繊維保持しないしは5%以下伸長さ
せるに要する張力をかけるのが好ましい。焼成
時の繊維の収束度が繊維に高いと織の伝わり方

(14)

第1449号 5463112

クリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度と
の関係を示すものであり、ジメチルホルムアミ
ド溶解度が低くなるほど焼成時間は短縮され、工
業的耐炎性繊維を生産する場合にジメチル
ホルムアミド溶解度50%以下が必要であるこ
とを示している。

一定の耐炎性を得るための焼成温度と時間の
関係は温度が低いほど時間は長くなり、両者は
逆比例の関係にあるが、焼成条件は耐炎性の面
だけでなく機械的性能などとの品量との balan
スを総合的に考慮して決定する必要がある。

一般には酸化雰囲気中で300℃以下とな
えば空气中の場合では260～300℃で約60
分以下では焼成可能である。

本発明における耐炎性の判定は日本消防
庁の試験法「4.5mmマイクロバーナー法」
に準拠し、その時の耐炎性を下記の如く4段階
にランク付けしたものであり、耐炎性A、Bは
すぐれた耐炎性を意味している。

(15)

及び繊維自身の発熱発散が不均一になり、品質
の安定化に悪影響を与えるので0.45g/cm²以
下が好ましい。

次に本発明で重要な点は又はアクリル系繊維
を焼成し、得る速度を張延速度と同じにこれ
よりも遅くしなければならぬことである。

本発明の方法に従つてつくられた耐炎性繊維
の品質をトウの例で述べると強度1.0～1.5g
/d、伸度8～15%、乾結節強度0.2～0.5
g/dで衣料用繊維としての性能をもち、紡績
以後の製品化加工にも何ら支障を与えず、又得
られた二次製品の機械的性能についても実用上
懸念すべき点は全くない。

本発明は通常のアクリル繊維から耐炎性繊維
を連続的に得ることを目的としているため、長
尺品であれば、繊維の形態はフィラメント、ト
ウ、紡績糸の他に織物、編物、不織布の何れで
も良い。そして織物の場合は焼成位置にさら
に巾方向の張力規制装置が設けられている必要
があるが、得られた耐炎性製品は極めてすぐれた

(15)

風台や物性をもっている。

以下本発明を実施例によって説明する。

実施例 1.

アクリロニトリルを95重量部、酢酸ビニルを7重量部含む三菱レイヨン社製のアクリル系繊維「ボンネル17」（登録商標）ブライト、1.5フィラメントデニール、48万トータルデニールのトリを下記の条件でバツディングし、絞液し、常圧J型スチーマー中を通過させて連続的にヒドロキシルアミンで変性処理し、洗滌した。

バツディング	A	B
ヒドロキシルアミン、酢酸塩	150g/g	150g/g
酢酸ナトリウム3水塩	#	500 #
増粘剤（アルギン酸ソーダ）	5g/g	5 #
pH	5.4	8.1
温度	20℃	20℃

絞 り 率

60 %
スチーミング条件

120℃×15分（過熱蒸気使用）

(16)

B条件を比較すると酸性側であるA条件の方がアルカリ性側のB条件よりも耐炎性はかりでなく機械的性能もはるかにすぐれていた。

第 2 表

試 料	耐炎性試験法	強度 (n)	伸度 (g/d)	伸度 (倍)	結節強度 (g/d)
ヒドロキシルアミン A 条件処理	A	1.71	1.1	10	0.25
” B 条件処理	B-O	1.75	0.7	4	0.10
” 未処理	D	1.88	0.2	1	0

実施例 2.

アクリロニトリル97重量部、アクリル酸メチル3重量部からなる120d/60fのアクリル系フィラメントを下記の処理条件に供し、同処理液を繊維に対して50多付着させた後105℃の飽和蒸気で15分処理した。

そして引強を実施例1と同様に測定した。

(18)

洗滌浴条件

非イオン洗剤 1cc/g

温 度 90℃

上記条件で変性されたアクリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度を本文に述べた方法により別途測定したところA条件は18多でありB条件は13多であった。

なお変性前の繊維は100多溶解した。

次に、変性された繊維を入口の温度が150℃、中央部分が280℃、出口が200℃にコントロールされた焼成炉中を60分間0.1g/dの張力をかけながら通過させて連続的に焼成した。

得られた繊維の性能を第2表に示した。なお、第2表には変性処理をしていない繊維を本実施例と同じ条件で焼成して得られた繊維の性能も併せて示した。第2表より明らかなようにヒドロキシルアミン処理した場合に未処理の絹台に比べて耐炎性及び機械的性能がいずれもすぐれていた。

又ヒドロキシルアミン処理後のpHが異なるA、

(17)

処理浴条件

ヒドロキシルアミン硫酸塩 200g/g

第二リン酸アンモニウム 150 #

pH 6.2

温度 30℃

上記条件で変性されたアクリルフィラメントのジメチルホルムアミド溶解度は20多であり、変性前のジメチルホルムアミド溶解度は100多であった。

焼成後の繊維性能は第3表に示した。なお第3表には変性処理をしていない繊維を本実施例と同じ条件で焼成して得られた繊維の性能も併せて示した。

第3表より明らかなように、ヒドロキシルアミン処理をした場合には耐炎性及び機械的性能がすぐれているのに対し未処理の場合には耐炎性はかりでなく機械的性能も劣っていた。

(19)

第 3 表

サ ン プ ル	耐炎性	機械的強度 (d)	強度 (g/d)	伸 張 率 (%)	粘 着 強 度 (g/d)
ヒドロキシルアミン処理	A	2.2	1.1	7	0.2
同 未処理	D	2.4	0.2	0.5	全 無

実施例 3

アクリロニトリル 100 部からなる 2 デニールのアクリル繊維を用いて 48 番メートル番手の単糸を紡績し、これより巾 90 mm の平織物をつくつた。

この織物を下記の条件で処理液に浸漬し、乾燥し、赤外線ヒーター部をノンタツチで通過させて予備乾燥後、テンター式乾燥処理機を用いて空気中で連続的にヒドロキシルアミンによる炭化処理と焼成を実施した。

処理液条件

ヒドロキシルアミン濃度	100g/l
浸透剤 (カチオン活性剤)	2g/l
pH	3.6

(20)

染した後に乾燥処理機に供給した織物を 30 分乾燥し取出してみたところ、織物は完全に乾燥して黄褐色を呈しており、そのシメタルホルムアミド溶解度は 4.8 部であった。一方ヒドロキシルアミン浴で処理していないものは尚ほ着色していたが、そのシメタルホルムアミド溶解度は 10.0 部であった。

第 4 表

サ ン プ ル	耐炎性	引張強度 (g/cm ²)		伸 張 率 (%)	粘 着 強 度 (g/cm ²)
		経 緯	緯 経		
ヒドロキシルアミン処理	B	2.5	2.4	11.0	9.5
同上未処理	C-D	1.5	1.6	1.0	1.1

実施例 4

アクリロニトリルを 85 重量部、アクリル酸メチルを 15 重量部含む 1.5 デニールのアクリル系繊維からなる 40 番メートル番手の単糸を用いて巾 90 mm で四面組織の織物を織成した。こ

(22)

温度

200°C (常態)

収 縮 率

0.0%

予備乾燥後の含水率

2.0%

乾燥および焼成条件

入口部温度 200°C

中央部温度 290°C

出口部温度 250°C

オーバーフィード率 1.0%

処理時間 40 分

得られた繊維の性能は第 4 表に示す通りである。

なお、第 4 表には炭化処理を行わない繊維を本実施例と同じ条件で連続的に乾燥処理と焼成を行つて得られた繊維の性能も併せて示した。第 4 表より明らかなように、ヒドロキシルアミン処理をしない場合には耐炎性及び機械的機能が極めて劣っているのに対し同処理した場合には実用性の高い耐炎性織物が得られた。

なおヒドロキシルアミン浴で処理し、予備乾

(21)

の織物を下記の条件で処理液に浸漬し、乾燥後、ステーミング処理、水洗、焼成を連続的に実施した。

なお、比較例として織物を直接乾燥する他は本実施例と同様に操作した。

処理液条件

ヒドロキシルアミン濃度	150g/l
トリポリリン酸ナトリウム	130 部
増粘剤 (アルギン酸ソーダ)	5 部
pH	5.8 部
温度	20°C

収 縮 率

ステーミング条件 100°C X 20 分

洗滌液条件

非イオン活性剤 1cc/l

温度 70°C

焼成はオーバーフィード率を 1.5%、処理時間を 20 分にする他は実施例 3 と同条件を採用した。

得られた繊維の性能は第 5 表の通りである。第 5 表より明らかなようにヒドロキシルアミン

(23)

処理をした場合には耐炎性及び機械的性能が十分であるのに対し、未処理の場合は耐炎性及び機械的性能が共に劣っていた。

第 5 表

	処理前のジメチルホルムアミド溶解度 (g)	耐炎性	引張強度 (kg/cm ²)				伸長率 (%)
			縦	横	縦	横	
ヒドロキシルアミン処理	3.2	A~B	4.0	2.5	3.5	6.5	
未処理	1.0	D	0.5	0.2	1	3	

実施例 5

実施例 1 と同様の組成からなるアクリル系繊維から通常の不織布を造って、110 250 g/m² の不織布を作成した。

この不織布に用いられた繊維構成は以下に示す繊維 A と B とをそれぞれ 60% と 40% 混紡したものである。

(24)

次にヒドロキシルアミンで変性化された不織布をテンター式の熱処理機で 280℃ で 30 分間乾燥する様に連続的に焼成したところ第 6 表に示すようなすぐれた耐炎性を有し、風合も良好な実用性の高い不織布が得られた。

なお、比較例として変性処理をしない他は実施例と同様に操作して得られた不織布の耐炎性が低く、風合は極めて粗悪であり、またもろいため実用性は全くなかった。

第 6 表

	耐炎性	剛 柔 度 (%)	
		縦	横
ヒドロキシルアミン 処理	A	8.5	8.8
未処理	D	17.0	14.5

4. 図面の簡単な説明

第 1 図はヒドロキシルアミンによる変性処理の時間と変性されたアクリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度の関係を示すものであり、

(24)

原綿 A 原綿 B

繊維のテーパー	1.2	1.2
同長カット長	7.6%	7.6%
スチーム収縮率	0%	2.5%

この不織布を 100℃ の蒸気でスチーム収縮させた後下記の条件で連続的にパッディングし、乾燥し、140℃ の常圧、過熱蒸気中に 10 分間常置させ、水洗、ソーピング処理を行った。

パッディング

処理液成分

ヒドロキシルアミン硫酸塩 120 g/l

トリポリリン酸ソーダ 100 "

アルギン酸ソーダ 5 "

pH 5.6

温度 常温

乾 り 率

65%

乾燥条件

非イオン活性剤 1 cc/l

温度 70℃

(25)

第 2 図は一定の耐炎性を有する繊維を得るためにヒドロキシルアミンで変性処理したアクリル系繊維を焼成する場合のジメチルホルムアミド溶解度と焼成時間の関係を示すものである。

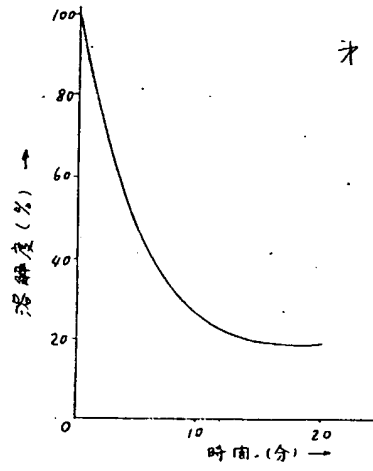
特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人弁護士 田 村 武 敏

不 村 芳 男

(27)

才 1 図



才 2 図

